View metadata, citation and similar papers at core.ac.uk
brought to you by CORE
provided by Kyoto University Research Information Repository

KURENAI 紅
Kyoto University Research Information Repository

京都大学
KYOTO UNIVERSITY

Title	高分子混合系における2重膜形成(京大基研滞在型研究会「International Workshop on Amphiphilic Systems」,研究会報告)
Author(s)	野々村, 真規子; 太田, 隆夫
Citation	物性研究 (1998), 70(1): 82-83
Issue Date	1998-04-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/96319
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

Kyoto University

高分子混合系における2重膜形成

お茶の水女子大学
野々村 真規子・ 太田隆夫

界面活性剤、液晶、高分子など様々な系でメゾスコピックな構造が見られる。ここでは高分子、特にABコポリマーとCホモポリマーが混合している系を考える。AモノマーとCモノマー間、BモノマーとCモノマー間に斥力が働いている場合、マクロ相分離とミクロ相分離が同時に起こる場合がある。したがってこの系では様々な相分離構造が見られる。ABコポリマーの濃度がホモポリマーに比べてかなり少なければ、Cホモポリマー中にABBAの2重膜が形成され得る。この2重膜の形成について考えていく。

薄膜の物理的性質はヘルフリッヒ自由エネルギー F_H で記述される。

$$F_H = \sigma + 2\kappa(H - c_0)^2 + \bar{\kappa}K \tag{1}$$

σは界面エネルギーで、平均曲率 Hとガウス曲率 Kはそれぞれ主曲率半径 R_1 と R_2から $H = (1/R_1 + 1/R_2)/2$ と $K = 1/(R_1 R_2)$ で定義される。係数κと$\bar{\kappa}$はそれぞれ曲げ弾性率、ガウス弾性率と呼ばれ、膜の弾性的性質と2重膜の形状を規定する。高分子配座の自由度を用いず、場の理論のモデルから(1)を導出する。断面が図1であるシリンダー状と球状の2重膜について、自由エネルギー Fを strong-segregation の極限でそれぞれ計算する。

$$F = F_S + \frac{1}{2}\sum_{i=A,B} \alpha_{ij} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}'\, G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\, \{\phi_i(\mathbf{r}) - \bar{\phi}_i\}\, \{\phi_j(\mathbf{r}') - \bar{\phi}_j\} \tag{2}$$

F_Sはドメイン境界での界面エネルギーに寄与し、その他の項は静電アナロジーを使って計算できる。$G(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ はグリーン関数で$-\nabla^2 G(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ と定義される。半径 Rに比べて膜の厚さ wがとても小さいとし、2重膜を形成しているABコポリマー1鎖あたりのエネルギーに書き直す。シリンダー状と球状では1鎖あたりのエネルギーにおいて、曲率からの項が異なる。それらを比較することによってκと$\bar{\kappa}$が求まる。

$$\kappa = \left\{ \frac{f^2 - 6f + 7}{30} - \frac{\sigma_{AC}}{6\sigma_T} f(2-f) \right\} \sigma_{eff} w^{*2} \tag{3}$$

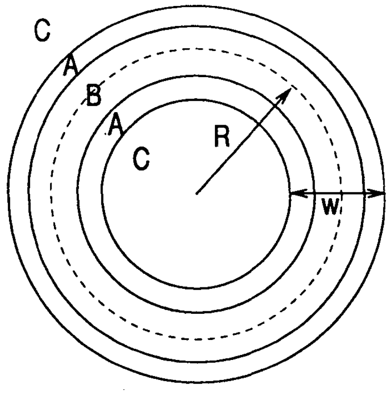

図 1: シリンダーもしくは球状のAB 2重膜の断面

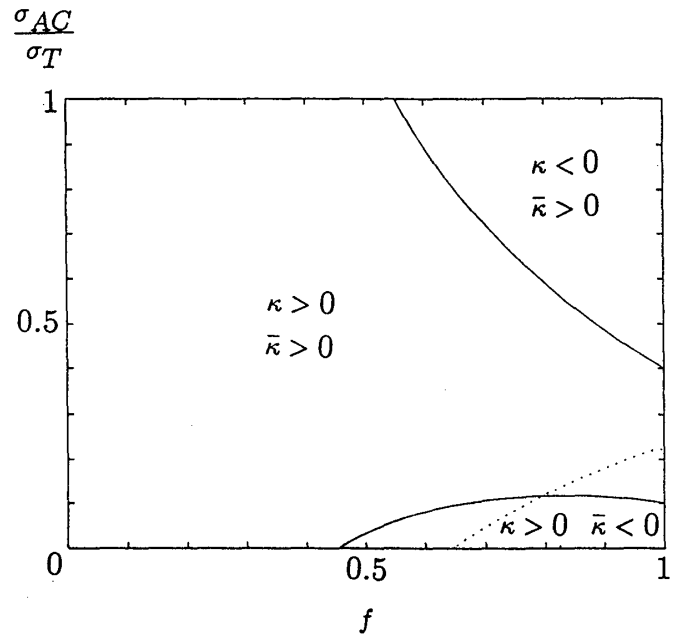

図2: κと$\bar{\kappa}$の符号

$$\bar{\kappa} = \left\{ \frac{7f^2 - 12f + 4}{60} + \frac{\sigma_{AC}}{6\sigma_T} f(2-f) \right\} \sigma_{eff} w^{*2} \tag{4}$$

対称性より自発曲率 c_0はゼロとなる。w^*は平衡膜厚である。AB コポリマーのブロック比 fは、A 鎖、B 鎖の重合度 N_A、N_Bを用い、$f = N_A/(N_A + N_B)$ と表される。$\sigma_{ij}(i \neq j = A, B, C)$ は i と j ドメインの境界に働く界面エネルギーで、σ_Tは$\sigma_T = \sigma_{AC} + \sigma_{AB}$ と定義される量である。図 2 はκと$\bar{\kappa}$の符号変化を表している。図 2中の破線右下は 2 重膜よりミセルの構造を取りやすいパラメータ領域である。C ホモポリマー中に AB コポリマーが集まってミセルを形成した場合において同様の計算から破線を得られた。その際、系のコポリマー鎖数が 2 重膜の場合と等しいとした。σ_{AC}が小さく $f > 0.45$ のパラメータ領域 ($\kappa > 0$、$\bar{\kappa} < 0$) では、ヴェシクルのように閉じた 2 重膜が存在できる可能性がある。しかし fが 1 に近付くと 2 重膜よりミセルの方がより安定となるため、ヴェシクルの存在可能領域はもっと狭い。

ここでは高分子の配座を直接考慮せずに、Helfrich の自由エネルギーをいかに計算するかを示した。また弾性定数κ、$\bar{\kappa}$はσ_{AC}の大きさでその振るまいを大きく変えることが得られた。平らな 2 重膜がすこし変形したときの自由エネルギーの増加を計算し、シリンダーのエネルギーと比較する方法でも (3) と同じ結果を得られている。[1]

参考文献

[1]Ohta T. and Nonomura M., J. Physique(submitted)